

Curable resin composition

Patent Number: EP0802249, B1
Publication date: 1997-10-22
Inventor(s): SUTO HIROSHI (JP); TAGUCHI KOICHI (JP)
Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK (JP)
Requested Patent: CN1167801
Application Number: EP19970106169 19970415
Priority Number(s): JP19960096457 19960418
IPC Classification: C09J4/00; C08F290/06
EC Classification: C09J4/00, C08F290/06B
Equivalents: CN1113932B, DE69708960D, DE69708960T, KR257205, US5863989
Cited Documents: WO9409050; US5466723; US5310835; JP4142322

Abstract

A curable resin composition comprising: (1) a polymerizable vinyl monomer having a structure of the formula (A): Z-R-(R2O)p-R1 wherein Z is a (meth)acryloyl group, R1 is a phenyl group or a phenyl group having a C1-3 alkyl group, R2 is -C2H4-, -C3H6-, -CH2CH(CH3)-, -C4H8- or -C6H12-, and p is an integer of from 1 to 10, (2) a polymerizable vinyl monomer having a structure of the formula (B): wherein Z and R2 are as defined above, R3 is hydrogen or a C1-4 alkyl group, and q is an integer of from 0 to 8, (3) a polymerizable vinyl monomer having a structure of the formula (C): Z-O-(R2O)p-H wherein Z, R2 and p are as defined above, (4) an organic peroxide, and (5) a reducing agent.

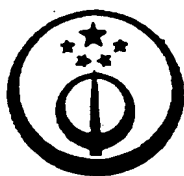
Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C09J133/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97110761.0

[43]公开日 1997 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 1167801A

[22]申请日 97.4.18

[30]优先权

[32]96.4.18 [33]JP[31]96457/96

[71]申请人 电气化学工业株式会社

地址 日本国东京都

[72]发明人 田口広一 须藤洋

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可固化树脂组合物

[57]摘要

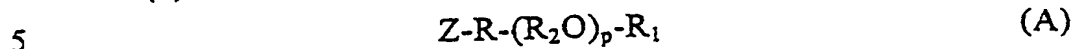
一种可固化的树脂组合物，它包括三种不同结构的可聚合的乙烯基单体和一种有机过氧化物及还原剂。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

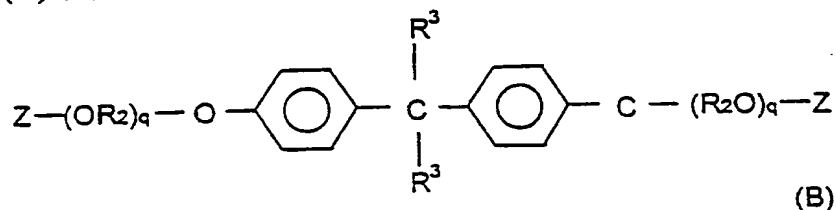
1.一种可固化的树脂组合物，其特征在于它包括：

(1)具有通式(A)结构的可聚合的乙烯基单体：



式中，Z是(甲基)丙烯酸基， R_1 是苯基或有一个 C_{1-3} 烷基的苯基， R_2 是 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 或 $-C_6H_{12}-$ ，p是1-10的整数，

(2)具有通式(B)结构的可聚合的乙烯基单体：



10 式中，Z和 R_2 按上面的定义， R_3 是氢或 C_{1-4} 的烷基，q是0-8的整数，

(3)具有通式(C)结构的可聚合的乙烯基单体：



式中Z、 R_2 和p按上面的定义，

(4)有机过氧化物，和

15 (5)还原剂。

2.如权利要求1所述的可固化的树脂组合物，其特征在于它还含有一种弹性体组分(6)。

3.如权利要求1或2所述的可固化的树脂组合物，其特征还在于还原剂(5)是一种金属盐。

20 4.如权利要求1-3中任一权利要求所述的可固化的树脂组合物，它是分开包装型的可固化的组合物，它包含第一液体和第二液体，其特征在于第一液体中含有有机过氧化物，第二液体中含有还原剂。

5.一种如权利要求1-4中任一权利要求所述的可固化的树脂组合物的固化产品。

25 6.一种粘合产品，其特征在于它包括由如权利要求5所述的固化产品粘合而成的粘附体。

7.如权利要求6所述的粘合产品，其特征还在于粘附体是由金属构成的。

8.一种用于粘合粘附体的方法，其特征在于它包括使用如权利要求1-4中任一权利要求所述的可固化的树脂组合物。

说明书

可固化树脂组合物

5 本发明涉及一种可固化树脂组合物，特别是粘结性组合物，它含有可聚合的乙烯基单体，其气味小，寿命长并具有很好的耐湿性。

从节省劳力、原料和能源的角度，对能在常温或室温下在较短时间内快速冷固化的粘结剂的需求在不断增加。因此，已知的快速冷固化粘结剂有分开包装型的快速固化环氧树脂类粘结剂、厌氧的粘结剂、瞬时型粘结剂或再生丙烯酸粘结剂(SGA)。

10 分开包装型快速固化粘结剂设计成使用时，分别称重一种主要的试剂和一种固化剂，将它们混合后涂布在一被粘结物上，通过主要试剂与固化剂的反应使粘结剂固化。然而，这样的分开包装型快速固化环氧树脂类型的粘结剂有一个缺点，即如果称取的主要试剂和固化剂的量不足，粘合强度很可能明显地低，而且，
15 即使正确地称重和混合，剥离强度和冲击强度仍会较低。

厌氧型粘结剂设计成将粘结剂组合物在被粘结物间挤压而隔绝空气使其固化。然而，它的缺点是如果在挤压时有一部分粘结剂组合物被挤出，这一被挤出的部分与空气接触，就不会固化。还有一个缺点是当粘附体之间的间隙大时也不会固化。

20 瞬时型粘结剂通常以腈基丙烯酸酯作为主要组分，其操作效率较高。然而，它的缺点是剥离强度或冲击强度较低。而且其耐湿性和抗水性差，因此其应用范围受到限制。

SGA 是一种分开包装型粘结剂。但它不需要精确称重两种液体，甚至当称重和混合不充分时，也能在室温下，在几分钟或几十分钟内固化，在某些情况下，
25 不需要精确称重两种液体，只要简单地使两种液体接触。因此它具有高的操作效率，而且 SGA 能提供高的剥离强度或冲击强度，挤出部分也能很好地固化。由于这一原因，它有着广泛的应用。然而，这样的 SGA 使用了高挥发性和有很强气味的(甲基)丙烯酸烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯作为可聚合的乙烯基单体，因此它具有很强的气味和可燃性，而这对于工作环境是一个很严重的问题。

30 为克服这些缺陷，Jp-A-55-71770、JP-A-57-87484、JP-A-57-90073、JP-A-57-100168、JP-A-58-152076 和 JP-A-61-34082 中揭示了含高沸点可聚合乙烯单体的粘结剂组合物。使用这些粘结剂，解决了挥发性和可燃性问题，但气味问题以及寿命短和耐湿性差的问题仍未能解决，因此几乎不能用作工业产品或部件

的粘结。

近来，要求开发出能满足工作环境要求的，气味低和可燃性低，寿命长，耐湿性好的粘结剂组合物。

5 本发明者进行了大量研究工作，解决了这些问题，因此有可能通过将一些特定可聚合乙烯基单体组合起来以获得低气味和长寿命的可固化的树脂组合物。在这一基础上完成了本发明。

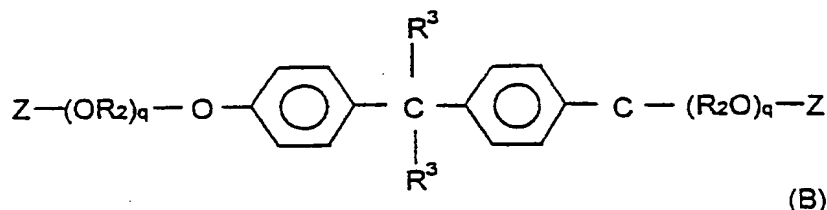
即本发明提供了一种可固化的树脂组合物，它包括：

(1)具有通式(A)结构的可聚合的乙烯基单体：



10 式中，Z是(甲基)丙烯酸基， R_1 是苯基或有一个 C_{1-3} 的烷基的苯基， R_2 是 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 或 $-C_6H_{12}-$ ，p是1-10的整数，

(2)具有通式(B)结构的可聚合的乙烯基单体：



式中，Z和 R_2 按上面的定义， R_3 是氢或 C_{1-4} 的烷基，q是0-8的整数，

15 (3)具有通式(C)结构的可聚合的乙烯基单体：



式中Z、 R_2 和p按上面的定义，

(4)有机过氧化物，和

(5)还原剂。

20 可固化的树脂组合物还可包括(6)弹性组分，组合物中的还原剂(5)最好是一种金属盐。

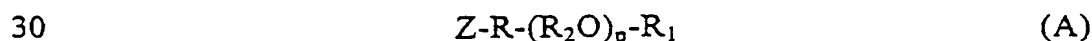
而且，可固化的树脂组合物最好是分开包装型组合物，它包括第一液体和第二液体，其中第一液体含有有机过氧化物，第二液体含有还原剂。

25 本发明还提供了这样的可固化树脂组合物的固化产品，和包括了由这种固化产品粘合而成的粘附体的粘合产品。

本发明还进一步提供了用于粘合粘附体的方法，它包括使用这种可固化组合物。

下面将参考优选的实施方案详细描述本发明。

本发明中所使用的可聚合的乙烯基单体(1)具有下面通式(A)的结构：

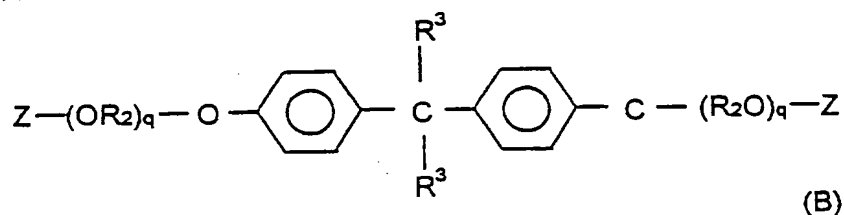


式中，Z是(甲基)丙烯酸基， R_1 是苯基或有一个 C_{1-3} 的烷基的苯基， R_2 是- C_2H_4 -、- C_3H_6 -、- $CH_2CH(CH_3)$ -、- C_4H_8 -或- C_6H_{12} -，p是1-10的整数。

具有通式(A)结构的可聚合的乙烯基单体(1)有，如(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二甘醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二丙二醇酯或(甲基)丙烯酸苯氧基聚丙二醇酯。

具有通式(A)结构的可聚合的乙烯基单体的使用量，以组分(1)+(2)+(3)的总量为100重量份计，较好的为20-85重量份，更好的为35-70重量份。如果其使用量小于20重量份，粘合性能会较低，如果其量超过85重量份，其粘合性能也会较低。

10 本发明中使用的可聚合的乙烯基单体(2)具有通式(B)的结构：



式中Z和 R_2 按上面的定义， R_3 是氢或 C_{1-4} 的烷基，q是0-8的整数。

具有通式(B)结构的可聚合的乙烯基单体(2)有，如2,2-二(2-(甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷或2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷。

具有通式(B)结构的可聚合的乙烯基单体的使用量，以组分(1)+(2)+(3)的总量为100重量份计，较好的为5-30重量份，更好的为10-25重量份。如果其使用量小于5重量份，粘合性能会较低，如果其量超过30重量份，其粘合性能也会较低。

在本发明中，加入具有通式(C)结构的可聚合的乙烯基单体(3)：



式中Z、 R_2 和p按组分(1)的定义。

25 具有通式(C)结构的可聚合的乙烯基单体(3)有，如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、单(甲基)丙烯酸二甘醇酯或(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯。

具有通式(C)结构的可聚合的乙烯基单体的使用量，以组分(1)+(2)+(3)的总量为100重量份计，较好的为10-50重量份，更好的为20-40重量份。如果其使用量小于10重量份，粘合性能会较低，如果其量超过50重量份，其防潮性能会较低。

本发明中使用的有机过氧化物(4)有, 如氢过氧化枯烯、对盖烷氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、二氢过氧化二异丙基苯、甲乙酮过氧化物、过氧化苯甲酰或过苯甲酸叔丁酯。从反应活性角度, 优选其中的氢过氧化枯烯。

5 有机过氧化物的使用量, 以组分(1)+(2)+(3)的总量为 100 重量份计, 较好的为 0.5-10 重量份, 更好的为 1-7 重量份。如果其使用量小于 0.5 重量份, 固化速度较低, 如果其量超过 10 重量份, 其储存稳定性差。

本发明中使用的还原剂(5)可以是任何能与上面的有机过氧化物形成自由基的普通的还原剂。典型的还原剂包括叔胺类, 硫脲衍生物和金属盐。

10 叔胺类包括, 如三乙胺、三丙胺、三丁胺和 N,N-二甲基对甲苯胺。硫脲衍生物包括, 如 2-巯基苯并咪唑、甲基硫脲、二丁基硫脲、四甲基硫脲和亚乙基硫脲。金属盐包括, 如环烷酸钴、环烷酸铜和乙酰丙酮钒。从被粘结物挤出的表面部分应有好的固化性能考虑, 其中较好的是金属盐, 最好是乙酰丙酮钒。如果使用硫脲衍生物, 挤出部分的表面由于不固化而发粘, 其固化性能差。

15 还原剂的使用量, 以组分(1)+(2)+(3)的总量为 100 重量份计, 较好的为 0.05-10 重量份, 更好的为 0.1-8 重量份。如果其使用量小于 0.05 重量份, 固化速度较低, 如果其量超过 10 重量份, 会残留未反应的还原剂, 而使其粘合强度降低。

前面已描述了本发明中所使用的组分。然而, 还可以在本发明的可固化的树脂组合物中加入气味小的可聚合的乙烯基单体。

20 I.较高级醇的(甲基)丙烯酸酯。作为这样的可聚合的乙烯基单体, 如所提到的较高级脂族醇的(甲基)丙烯酸酯, 有(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯或(甲基)丙烯酸硬脂酯、(dicyclopentanyloxyalkyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二聚环戊二烯氧基烷基酯或如乙二醇之类的单醚醇的(甲基)丙烯酸酯。

25 II.多羟基醇的(甲基)丙烯酸酯。作为这样的可聚合的乙烯基单体, 可提到的有三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、二(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯或六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯。

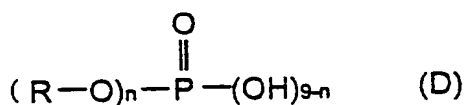
III.有(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯预聚物。此类可聚合的乙烯基单体可通过使用含一个羟基的(甲基)丙烯酸酯、有机多异氰酸酯和多羟基醇反应而获得。

在此, 有一个羟基的(甲基)丙烯酸酯为如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯或(甲基)丙烯酸羟基丁酯。

30 有机多异氰酸酯有, 如二异氰酸甲苯酯、二异氰酸 4,4-二苯基甲烷酯、二异氰酸六亚甲基酯或二异氰酸异佛尔酮酯。

多羟基醇可以是如聚乙二醇、聚丙二醇、聚亚丁基二醇或聚酯多醇。

IV.下面通式(D)的酸式磷酸酯化合物



式中 R 是 $CH_2=CR_4CO(OR_5)_m$ -(式中 R_4 是氢或甲基, R_5 是 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 或 $-C_2H_4-OCC(=O)C_5H_{10}$, 和 m 是 1-10 的整数), n 是 1 或 2。

- 5 通式(D)的酸式磷酸酯化合物是, 如(甲基)丙烯酸与酸式磷酸乙酯所成的酯、(甲基)丙烯酸与酸式磷酸丙酯所成的酯或磷酸二(2-(甲基)丙烯酰氧基乙)酯。

从粘合性能考虑, 优选其中的酸式磷酸酯化合物 IV。酸式磷酸酯化合物的量, 以(1)+(2)+(3)的总量为 100 重量份计, 较好的为 0.05-10 重量份, 更好的为 0.1-7 重量份。

- 10 本发明中, 为了提高剥离强度和冲击强度, 最好在可固化的树脂组合中加入一种弹性组分(6)。弹性组分是在室温具有橡胶弹性的聚合物。例如, 最好是能溶解或分散在可聚合的单体中的弹性组分。

- 这样的弹性组分包括各种合成橡胶和天然橡胶, 合成橡胶如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯的共聚物(MBS)、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、线型聚氨酯、丙烯腈-丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁橡胶和丁二烯橡胶。从在可聚合的乙烯基单体中的溶解性和粘合性能考虑, 优选其中的丙烯腈-丁二烯橡胶。这些弹性组分, 只要其相容性好, 既可以单独使用, 也可以两种或多种组合使用。

- 20 本发明中弹性组分的量, 以(1)+(2)+(3)的总量为 100 重量份计, 较好的为 5-35 重量份, 更好的为 10-30 重量份。如果弹性组分量小于 5 重量份, 粘度和粘合性能会较低, 如果超过 35 重量份, 粘度会变得很高, 以致难以进行操作。

为了调节粘度或流动性, 还可以使用如热塑性聚合物, 如氯磺化的聚乙烯、聚氨酯、苯乙烯-丙烯腈共聚物或聚甲基丙烯酸甲酯, 或很细的硅石粉末。

- 25 为了使与空气接触的部分固化, 本发明的可固化树脂组合中还可以加入各种石蜡。这类石蜡包括, 如石蜡、微晶蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡、羊毛脂、鲸蜡、地蜡和小烛树蜡。

这样的石蜡的量, 以(1)+(2)+(3)的总量为 100 重量份计, 较好的为 0.1-5 重量份, 更好的为 0.3-2.5 重量份。如果其量小于 0.1 重量份, 与空气接触部分的固化会较差。另一方面, 如果超过 5 重量份, 粘合强度变低。

- 30 为提高储存稳定性, 还可使用包括阻聚剂的各种抗氧剂。抗氧剂包括, 如氢醌、氢醌一甲基醚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、亚磷酸三苯酯、吩噻嗪和 N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺。

阻聚剂的量, 以(1)+(2)+(3)的总量为 100 重量份计, 较好的为 0.001-3 重量份,

更好的为 0.01-1 重量份。如果其量小于 0.001 重量份，基本上无效，如果超过 3 重量份，粘合强度变低。另外，在需要时，还可加入各种添加剂，如增塑剂、填料、着色剂和防锈剂。

在本发明的一个实施方案中，可固化的树脂组合物最好被用作粘结剂组合物。在这种情况下，可固化的树脂组合物可用作如分开包装型的粘结剂组合物。对分开包装型，本发明的粘结剂组合物不能将所有组分混合后储存。即，粘结剂组合物被分成第一液体和第二液体，有机过氧化物储存在第一液体中，还原剂则分开储存在第二液体中。这时，两种液体在使用时作为分开包装型组合物，通过同时地或分开地涂布使其接触和固化。

在另一个实施方案中，将可聚合的乙烯基单体和其他任选的组分预先加入到两种液体或其中一种液体中，在固化时将两种液体混合，因而成为一个包装型的粘结剂组合物。在这些实施方案中，从储存稳定性考虑，优选分开包装型粘结剂组合物。

本发明中，由可固化的树脂组合物的固化产品来粘合粘附体，以获得粘合产品。粘附体可以是各种材料，如纸、木材、陶瓷、玻璃、瓷器、橡胶、塑料、砂浆、混凝土和金属。但对由金属构成的粘附体，组合物能显示特别优良的粘合性能。

下面将参考实施例进一步详细地描述本发明。但应理解本发明不受这些具体的实施例的限制。在下面的描述中，各种材料的量由重量份表示。对各种材料，使用通式(B)中 q 为 5 的 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧聚乙氧基苯基)丙烷，用中等高级腈作为丙烯腈-丁二烯橡胶，用 Kureha 化学公司生产的 BTAIIN2 作为丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

按下面的方法测定各种物理性能。

拉伸剪切强度

根据 JIS K-6850，在 23℃ 湿度为 50 % 的环境中，将可固化的树脂组合物涂布在试样的一面(未经处理的 SPCC-D 钢板，大小为 100 × 25 × 1.6 毫米，或用 A-5052 铝砂喷处理过的钢板，大小为 100 × 25 × 2.0 毫米)，然后粘合在另一个试样上。对分开包装型可固化的树脂组合物，将第一液体涂布在一个试样的一面，将第二液体涂布在另一个试样上，立刻将两个试样的涂布面相对，粘合在一起。

随后，在室温老化 24 小时，测定粘合后产品的拉伸剪切强度。

在 50 % 湿度和 23℃ 的环境中，以 10 毫米/分钟的拉伸速度测定样品的拉伸剪切强度(单位：MPa)。

剥离强度

根据 JIS K-6854, 在 23 °C 湿度为 50 % 的环境中, 将可固化的树脂组合物涂布在试样的一面(未经处理的 SPCC-D 钢板, 大小为 200 × 25 × 1.6 毫米), 然后
5 粘合在另一个试样上. 对分开包装型可固化的树脂组合物, 将第一液体涂布在一个试样的一面, 将第二液体涂布在另一个试样(未经处理的 SPCC-D 钢板, 大小为 200 × 25 × 0.4 毫米)上, 立刻将两个试样的涂布面相对, 粘合在一起.

随后, 粘合后产品在室温老化 24 小时, 作为测定剥离强度的样品. 为使可固化的树脂组合物层厚度均匀, 加入非常少量的粒度为 100 微米的玻璃微球. 对样
10 品的剥离强度(单位: KN/m), 在 50 % 湿度和 23 °C 的环境中, 以 100 毫米/分钟的拉伸速度测定 T 剥离强度.

湿度下的拉伸剪切强度保留值

作为评价粘结牢度的指标, 测定在湿度条件下拉伸剪切强度保留值.

15 在 50 °C 湿度为 98 % 的环境中, 将供测定拉伸剪切强度用的铝试样静止 1 周后取出, 在 23 °C 湿度为 50 % 的环境下测定其拉伸剪切强度. 在 50 °C 湿度为 98 % 的环境中的试样的拉伸剪切强度与在 23 °C 湿度为 50 % 的环境中试样的拉伸剪切强度比为湿度下的拉伸剪切强度保留值(单位: %).

20 气味

按下面标准评价每一种可固化的树脂组合物的气味程度.

O: 基本上无气味

X: 有明显的气味

25 实施例 1-3 和比较例 1

除氢过氧化枯烯外, 将各种材料按表 1 所列的量混合, 得到一液体组合物. 然后混合过氧化枯烯, 立刻用这一混合物进行粘结. 测定结果也列于表 1.

比较例为一种普通的粘结剂, 它具有足够的粘合强度, 但有很强的甲基丙烯酸甲酯的气味.

表 1

	材料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
量 (重量 份)	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯	40.0	40.0	60.0	
	组分(2)				
	2,2-二(4-甲基丙烯酰氧乙氧基苯基)丙烷			20.0	20.0
	2,2-二(4-甲基丙烯酰氧聚乙氧基苯基)丙烷	10.0	10.0		
	组分(3)				
	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	30.0	30.0	20.0	20.0
	甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	20.0	20.0		
	组分(4) 氢过氧化枯烯	2.3	3.7	2.3	2.3
	组分(5)				
	乙酰丙酮钒	0.4		0.4	0.4
评价	亚乙基硫脲		1.2		
	组分(6)				
	丙烯腈-丁二烯橡胶		15.0	10.0	10.0
	丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物			10.0	10.0
	其他				
	石蜡			1.2	
	甲基丙烯酸甲酯				60.0
	SPCC/SPCC 拉伸剪切强度(MPa)	9.6	21.2	25.7	26.6
	铝/铝拉伸剪切强度(MPa)	70.1	20.0	24.5	23.2
	湿度下的拉伸剪切强度保留值(%)	83.0	90.0	92.4	98.0
	气味	O	O	O	X

实施例 4-14 和比较例 2

各种材料按表 2 和 3 所列的量混合, 以制备包含第一液体和第二液体的可固化的树脂组合物。测定结果列于表 2 和 3。

比较例 2 为一种普通的粘结剂, 尽管其气味很小, 但其耐湿性和实际牢度均很差。

表 2

		材 料	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
量 (单 位 重 量 份)	第一 液体	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯 甲基丙烯酸甲苯氧基乙酯	50.0	50.0	50.0	40.0
		组分(2) 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷	20.0	20.0	20.0	10.0
		组分(3) 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	30.0	30.0	30.0	30.0 20.0
		组分(4) 氢过氧化枯烯	2.4	2.4	2.4	6.7
		组分(6) 丙烯腈-丁二烯橡胶 丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	10.0 10.0	10.0 10.0	10.0 10.0	20.0
		其他 石蜡(熔点: 56 ℃) 氢醌单甲基醚	1.2 0.3	1.2 0.3	1.2 0.3	1.2 0.3

表 2 续

		材 料	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
量 (单 位 重 量 份)	第二 液体	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯 甲基丙烯酸甲苯氧基乙酯	50.0	50.0	50.0	40.0
		组分(2) 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷	20.0	20.0	20.0	10.0
		组分(3) 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	30.0	30.0	30.0	30.0 20.0
		组分(5) 乙酰丙酮钒	0.4	0.4	0.4	0.4
		组分(6) 丙烯腈-丁二烯橡胶 丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	10.0 10.0	10.0 10.0	10.0 10.0	20.0
		其他组分 石蜡 甲基丙烯酸与酸式磷酸乙酯所成的酯	1.2 2.0	1.2 2.0	1.2 2.0	1.2 2.0
		评价				
		SPCC/SPCC 拉伸剪切强度(MPa)	22.5	20.8	23.7	24.6
		铝/铝拉伸剪切强度(Mpa)	25.6	17.1	21.8	21.7
		SPCC/SPCC 剥离强度(KN/m)	4.9	5.2	7.4	9.1
		湿度下的拉伸剪切强度保留值(%)	89.0	90.8	86.9	84.8
		气味	0	0	0	0

表 3

		材 料	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
量 (单位 重量 份)	第一 液体	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯 甲基丙烯酸甲苯氧基乙酯	50.0	40.0	20.0	85.0
		组分(2) 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基) 丙烷 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯 基)丙烷	5.0	30.0	30.0	5.0
		组分(3) 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	30.0 15.0	20.0 10.0	50.0	10.0
		组分(4) 氢过氧化枯烯	6.0	8.7	2.4	2.4
		组分(6) 丙烯腈-丁二烯橡胶 丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚 物	15.0	15.0	20.0	20.0

表 3 续

		材 料	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
量 (单 位 重 量 份)	第二 液体	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯 甲基丙烯酸甲苯氧基乙酯	50.0	40.0	20.0	85.0
		组分(2) 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷	5.0	30.0	30.0	5.0
		组分(3) 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	30.0 15.0	20.0 10.0	50.0	10.0
		组分(5) 乙酰丙酮钒	0.4	0.4	0.4	0.4
		组分(6) 丙烯腈-丁二烯橡胶 丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	15.0	15.0	20.0	20.0
		其他组分 甲基丙烯酸与酸式磷酸乙酯所成的酯	2.0	2.0	2.0	2.0
		评价				
		SPCC/SPCC 拉伸剪切强度(MPa)	25.1	30.7	26.8	13.7
		铝/铝拉伸剪切强度(MPa)	22.9	27.5	20.1	21.7
		SPCC/SPCC 剥离强度(KN/m)	8.7	4.2	4.2	11.4
		湿度的下拉伸剪切强度保留值(%)	81.6	89.2	81.5	92.3
		气味	○	○	○	○

表 4

		材 料	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 2
量 (单 位 重 量 份)	第一 液体	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯 甲基丙烯酸甲苯氧基乙酯	72.0	40.0	40.0	40.0
		组分(2) 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基) 丙烷 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷	18.0	10.0	10.0	
		组分(3) 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	6.0 4.0	30.0 20.0	30.0 20.0	30.0 30.0
		组分(4) 氢过氧化枯烯	6.7	6.7	6.7	8.7
		组分(6) 丙烯腈-丁二烯橡胶 丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	20.0	5.0	35.0	15.0

表 4 续

		材 料	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 2
量 (单 位 重 量 份)	第二 液体	组分(1) 甲基丙烯酸苯氧基乙酯 甲基丙烯酸甲苯氧基乙酯	72.0	40.0	40.0	40.0
		组分(2) 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基) 丙烷 2,2-二(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基) 丙烷	18.0	10.0	10.0	
		组分(3) 甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 甲基丙烯酸 2-羟基丙酯	6.0 4.0	30.0 20.0	30.0 20.0	30.0 30.0
		组分(5) 乙酰丙酮钋	0.4	0.4	0.4	0.4
		组分(6) 丙烯腈-丁二烯橡胶 丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物	20.0	5.0	35.0	15.0
		其他组分 甲基丙烯酸与酸式磷酸乙酯所成的酯	2.0	2.0	2.0	2.0
评价		SPCC/SPCC 拉伸剪切强度(MPa)	16.0	21.4	20.6	25.6
		铝/铝拉伸剪切强度(MPa)	20.6	22.8	21.2	22.4
		SPCC/SPCC 剥离强度(KN/m)	8.6	4.2	7.9	8.2
		湿度下的拉伸剪切强度保留值(%)	92.3	89.3	90.4	52.1
		气味	0	0	0	0

实施例 15

对实施例 11 的可固化的树脂组合物, 第一和第二液体按等量混合, 在 23℃ 湿度为 50 % 的环境中, 将混合物涂布在试样的一个表面(未经处理过的 SPCC-D 5 钢板, 大小为 100 × 25 × 1.6 毫米), 另一试样(与上相同)放在其上并粘合。

随后, 粘合的产品在室温老化 24 小时, 观察从粘附体挤出部分的表面固化情况。挤出部分的表面完全固化得很好。

由本发明的可固化的树脂组合物, 可获得气味很小, 寿命长或耐湿性好的粘合产品。因此, 本发明的组合物具有明显的可工业化的优点。